



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 25 961 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 8/24
C 07 C 21/04
C 07 C 21/19
C 08 F 110/10

②1 Aktenzeichen: P 40 25 961.7
②2 Anmeldetag: 16. 8. 90
④3 Offenlegungstag: 20. 2. 92

DE 40 25 961 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Knoll, Konrad, Dr., 6800 Mannheim, DE; Bronstert,
Klaus, Dr., 6719 Carlsberg, DE; Bender, Dietmar, Dr.,
6707 Schifferstadt, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Polymeren mit allylischen Chloridendgruppen

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I
$$\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$$

in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, indem man entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur
$$\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$$

in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem aus gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umsetzt.

DE 40 25 961 A 1

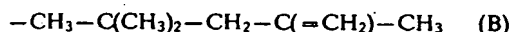
Beschreibung

Es ist bekannt, daß man durch kationische Polymerisation von Isobuten Oligomere oder Polymere mit endständiger Doppelbindung oder endständigem Chlor herstellen kann. Insbesondere weisen die Endgruppen die Struktur A



auf. Solche Oligomeren oder Polymeren können z. B. unter Einsatz der sog. Inifer-Technik nach der US-PS 42 76 394 mit geeigneten mono- oder oligofunktionellen Initiatoren hergestellt werden. Dabei erhält man unmittelbar Verbindungen, die als Endgruppen zwar an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten, das aber für Folgereaktionen wenig geeignet ist.

Bevorzugte Ausgangsprodukte für Folgereaktionen sind dagegen solche, die durch Anlagerung von HCl an Oligomere oder Polymere entstehen, die ihrerseits aus Isobuten oder olefinischen C₄-Schnitten durch kationische Polymerisation hergestellt werden. Diese Ausgangsverbindungen sind z. B. mittels Katalysatoren wie BF₃ zugänglich, wie in der DE-A 29 04 314 beschrieben. Außerdem ist bekannt, daß man Isobuten auch kationisch oligomerisieren kann, wobei Olefine der Struktur B oder C



oder

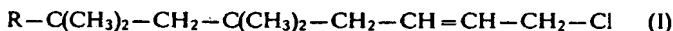


entstehen. Diese kann man nach einem nicht vorveröffentlichten Vorschlag mit HCl in geeignete chlorhaltige Produkte umwandeln. Bei diesen Verfahren bzw. Reaktionen entstehen nämlich zunächst Verbindungen mit endständigem, an tertiäre C-Atome gebundenem Chlor, die als solche — wie erwähnt — für Folgereaktionen wenig geeignet sind. Insbesondere gelingt es nicht, den Chlor-Substituenten z. B. in primäres Hydroxyl, Amin, —CH=CH₂ oder Carboxyl umzuwandeln, da sowohl in alkalischem wie im sauren Medium sehr leicht HCl abgespalten wird und eine wenig reaktionsfähige Doppelbindung entsteht, die insbesondere im sauren Medium ins Innere der Kette hinwandert.

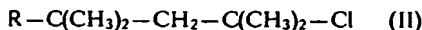
Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren anzugeben, das es ermöglicht, das tertiär gebundene Chlor so umzusetzen, daß dabei Endgruppen mit einer hohen Reaktivität entstehen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe in jeder Weise befriedigend gelöst wird, wenn man die tertiäres Chlor enthaltende Ausgangsprodukte in einem halogenhaltigen Kohlenwasserstoff mit Butadien in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators wie AlCl₃, ZnCl₂, SnCl₄, TiCl₄ usw. vorzugsweise jedoch Bortrichlorid umsetzt.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, indem man erfindungsgemäß entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur



in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem aus einem gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umsetzt.

Dabei entsteht aus einer Struktur mit sehr labilem Chlor wie R-CH₂C(CH₃)₂-Cl eine deutlich schlechter dissoziierende allylische Struktur R-CH₂C(CH₃)₂-CH₂-CH=CH-CH₂-Cl. Bei stöchiometrischer Butadienzugabe wird zwar die Addition von genau einer Butadieneinheit besonders begünstigt, jedoch bleiben statistisch einige Endgruppen unverändert. Bei geeigneter Reaktionsführung wird man daher 2–3 Äquivalente Butadien zur quantitativen Umsetzung aller Endgruppen mit tertiärem Chlorid verwenden, wobei ein Teil der Endgruppen auch 2 oder mehr Mol Butadien aufnimmt, die jedoch die gleichen guten Eigenschaften haben und die erfindungsgemäße Struktur des Kettenendes enthalten. Die neue Endgruppe ist in besonderem Maße für Substitutionsreaktionen unter Halogenaustausch prädestiniert. Mit dem allylisch gebundenen Chlor ist die Möglichkeit für Folgereaktionen für die Einführung einer großen Zahl von anderen Funktionalitäten öffnet.

Vorteilhaft verwendet man als Ausgangsprodukte Oligomere oder Polymere des Isobutens, die durch kationische Polymerisation hergestellt wurden und an einem oder allen Kettenenden an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten.

Eine besonders attraktive Variante des vorliegenden Verfahrens ist es, die Synthese bzw. Polymerisation der benötigten Cl-haltigen Ausgangsverbindungen mit dem gleichen Katalysator, also z. B. BCl₃ auszulösen, und dann die Umwandlung in die erfindungsgemäßen Verbindungen (I) im gleichen Reaktor vorzunehmen. Die Polymerisation mit BCl₃ ist z. B. in der US-PS 42 76 394 beschrieben.

Geeignete Lösungsmittel für Reaktionen unter Friedel-Crafts-Bedingungen sind z. B. Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und im Falle von ZnCl₂ Ether wie Diethylether. Bei Temperaturen unter 50°C kommen chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, Trichlorethylen und Methylenechlorid in Frage.

Ein für die Katalyse mit BCl₃ besonders geeignetes Lösungsmittel ist Methylenechlorid. Das System

$\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erlaubt die quantitative Synthese der benötigten Cl-haltigen Ausgangsverbindungen (II) ebenso wie deren vollständige Umsetzung zu Produkten der Struktur (I). Gemische von chlorierten Lösungsmitteln sind ebenfalls verwendbar, auch können in gewissen Grenzen Zusätze an Kohlenwasserstoffen toleriert werden. Ein zu hoher Kohlenwasserstoffanteil beeinträchtigt die Selektivität der Reaktion.

Die Umsetzung verläuft im System $\text{BCl}_3/\text{CH}_2\text{CH}_2$ i. a. im Bereich von -60 bis 20°C mit befriedigender Geschwindigkeit; bevorzugt ist eine Temperatur von 0°C oder tiefer.

Mindestens 1 Äquivalent Friedel-Crafts-Katalysator sollte pro Endgruppe eingesetzt werden, vorteilhaft sind 3–10 Äquivalente, hingegen bringen höhere Mengen keine Vorteile mehr; da Lösungsmittel und Katalysator schließlich zurückgewonnen werden können, spielt dies für die Wirtschaftlichkeit jedoch keine Rolle.

Dabei ist es ein wichtiger verfahrenstechnischer Vorteil, daß die Endgruppe von (I) relativ stabil gegen HCl-Eliminierung in Gegenwart von BCl_3 ist, im Gegensatz zu tertiären Chlorid-Endgruppen, die schon oberhalb -20°C HCl abzuspalten beginnen. Dies erlaubt eine effiziente Rückgewinnung des teuren BCl_3 und des Methylenchlorids, indem man einfach unter vermindertem Druck destilliert. Das Kondensat steht nach einer eventuellen Abtrennung von Spuren an HCl und nicht umgesetztem Butadien für einen neuen Einsatz zur Verfügung. Zur Erniedrigung der Viskosität des Polymerrückstands kann ein hochsiedendes, unter den Bedingungen inertes Lösungsmittel wie Isooktan oder Isododekan vor der Destillation beigemischt werden.

Zur Charakterisierung der bei der Ausführung der nachstehenden Beispiele erhaltenen Reaktionsprodukte wurden Chlorbestimmung, Gelpermeationschromatographie und ^1H -NMR-Spektroskopie herangezogen. Die GPC-Messungen wurden auf einem Gerät der Fa. Waters mit einer Ultrastaygel-Säulenkombination derselben Firma durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einem Refraktometer, das an ein Computer-Auswertesystem der Fa. Polymer Standard Service gekoppelt war. Geeicht wurde mit Polyisobuten-Standards, Elutionsmittel war Tetrahydrofuran. Gemessen wurde M_n und M_w .

Die ^1H -Messungen wurden an einem 200-MHz-Gerät der Fa. Bruker bzw. an einem 60-MHz-Gerät der Fa. Jeol durchgeführt.

Bestimmung der $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ -Endgruppen

Die ^1H -NMR-Spektroskopie erlaubt es, zwischen den Protonen der Endgruppe und denen der Hauptkette zu unterscheiden (Polymer Bulletin 3, 339 (1980); Polymer Bulletin 21,5 (1989)). Aus dem Intensitätsverhältnis der Resonanzen terminaler Methyl- und Methylengruppen bei $\delta = 1,67$ bis $1,96$ ppm sowie nicht-terminaler Methyl- und Methylengruppen bei $\delta = 1,1$ bzw. $1,4$ ppm wurde ebenfalls die mittlere Molmasse M_w berechnet.

Bestimmung der $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ -Endgruppen

Die olefinischen Protonen der Endgruppe geben sich durch zwei charakteristische Multipletts des ABX_2 -Spinnsystems bei $5,6$ und $5,8$ ppm zu erkennen. Die Cl-tragende CH_2 -Gruppe erscheint als Dublett mit Banden einer schwachen virtuellen Kopplung bei $4,0$ ppm, während die allylische CH_2 -Gruppe auf der Polyisobuten-Seite ein Dublett bei $2,0$ ppm ergibt. Im Fall der Telechele kann aus dem Intensitätsverhältnis dieser Resonanzen zum Signal der olefinischen Initiatorsequenz bei $5,30$ ppm auf den Grad der Umsetzung geschlossen werden. Ein weiteres wichtiges Indiz für eine vollständige Umsetzung ist das Verschwinden der Signale bei $1,67$ bzw. $1,96$ ppm die von $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ -Gruppen herrühren.

Allgemeine Versuchsbedingungen

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff, der mit einer Lösung von Butyllithium in 1,1-Diphenylethen/Mineralöl nachgereinigt war, in getrockneten Glasapparaturen durchgeführt. Methylenchlorid wurde unmittelbar vor der Benutzung von Triethylaluminium abdestilliert, das Isobuten durch Überleiten über Molekularsieb nachgetrocknet.

Beispiel 1

1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-okten und 1-Chlor-9,9,11,11-tetramethyl-2,6-dodekadien

In einem 500-ml-Kolben werden 50 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan, 70 ml Dichlormethan und 50 ml Bortrichlorid bei -20°C vorgelegt, 10 Minuten gerührt und $19,5$ g Butadien in 30 ml Dichlormethan innerhalb von 45 Minuten zugetropft; man rührt 3 h bei -20°C nach. Bortrichlorid und Dichlormethan werden bei 10 mbar abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Methanol versetzt, das wieder abgezogen wird. Man schüttelt zwischen Pentan und Wasser/Natriumhydrogencarbonat aus und destilliert die Pentanphase: bei $22^\circ\text{C}/1$ mbar gehen $9,24$ g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan über, bei $60^\circ\text{C}/0,7$ mbar $22,9$ g (33,6%) 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-okten, bei $115^\circ\text{C}/0,7$ mbar $7,65$ g (8,9%) 1-Chlor-9,9,11,11-tetramethyl-2,6-dodekadien. Es verbleibt $19,5$ g Sumpf, der aus Mehrfachinsertionsprodukten des Butadiens besteht. Die zurückgewonnene Mischung aus Bortrichlorid und Dichlormethan kann mit gleichem Ergebnis wieder verwendet werden.

Beispiel 2

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ -terminiertes Polyisobuten-Makromer

In einem 4-l-Rührreaktor mit Trockeneiskühler werden 2300 ml Dichlormethan, 130 ml Bortrichlorid und

77,4 g 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan für 5 Minuten bei -32°C miteinander vermischt und innerhalb 35 Minuten 800 ml Isobuten zugetropft und 60 Minuten nachpolymerisiert. Anschließend werden 108 ml Butadien zugegeben und 4 Stunden bei -28°C gerührt. Man fügt 300 ml Isooktan zu und zieht die flüchtigen Bestandteile bei -20°C i. v. ab. Es werden 100 ml Methanol zugetropft, die Mischung zwischen Pentan/Wasser ausgeschüttelt und die Pentanphase mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gestellt; man engt ein und trocknet bei 50°C im Ölpumpenvakuum. Cl-Analyse: 4%; GPC: $\bar{M}_n = 1251$ g/mol, $\bar{M}_w = 2276$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,82$.

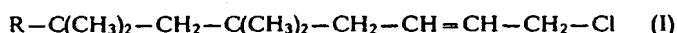
Beispiel 3

—CH₂—CH=CH—CH₂—Cl-terminiertes Polyisobuten-Telechel

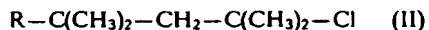
Die Umsetzung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Es werden 1700 ml Dichlormethan, 55 ml Bortrichlorid, 35,3 g E-2,5-Dichlor-2,5-dimethyl-3-hexen, 600 ml Isobuten und 81 ml Butadien eingesetzt. Aufgearbeitet wird mit 50 ml Methanol und 250 ml Isooktan. Cl-Analyse: 4%; GPC: $\bar{M}_n = 1933$ g/mol, $\bar{M}_w = 2424$ g/mol, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,25$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffpolymeren der Struktur I



in der R einen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende, an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthaltende Ausgangsprodukte der Struktur



in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators in einem gegenüber dem Katalysator indifferenten Lösungsmittel mit 1 bis 10 Mol Butadien umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsprodukte Oligomere oder Polymere des Isobutens verwendet, die durch kationische Polymerisation hergestellt wurden und an einem oder allen Kettenenden an tertiären Kohlenstoff gebundenes Chlor enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Dichlormethan und je Mol Chlor enthaltender Endgruppe 1–10 Mol BCl₃ als Friedel-Crafts-Katalysator einsetzt und bei einer Temperatur unter 0°C arbeitet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator und/oder das Lösungsmittel nach der Umsetzung abdestilliert und zurückgeführt werden.

5. Polyisobutylene mit Endgruppen der Struktur

